

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-077541

(43)Date of publication of application : 14.03.2003

(51)Int.Cl.

H01M 10/40
H01G 9/058
H01M 4/02
H01M 4/48

(21)Application number : 2001-264279

(71)Applicant : MITSUBISHI HEAVY IND LTD
NATIONAL INSTITUTE OF
ADVANCED INDUSTRIAL &
TECHNOLOGY

(22)Date of filing : 31.08.2001

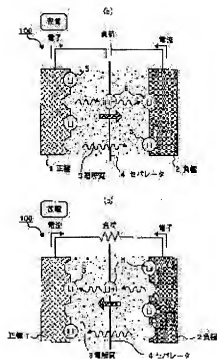
(72)Inventor : OGAWA AKIRA
KOSHIRO YASUMASA
YAMAUCHI TAKAMASA
TAKEISHI MASAYUKI
ONODERA TAKESHI
HONMA ITARU

(54) BATTERY DEVICE AND ITS ELECTRODE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To achieve low internal resistance and high output density while maintaining good cycle property.

SOLUTION: An manganese oxide containing an amorphous component is used for a positive electrode active material 1, a carbon material or a metal oxide is used for a negative electrode active material 2, and a lithium ion electrolyte 3 exists between the positive electrode active material 1 and the negative electrode active material 2. During charge/discharge, lithium ions 5 repeat oxidation/reduction or storage/desorption between the positive and negative electrode active materials 1, 2. Thus, the concentration of the electrolyte is almost constant and the internal resistance is lower. In addition, the amorphous positive electrode active material 1 prevents the dispersion of the lithium ions, increasing the output density, suppressing damage to a crystalline structure and maintains good cycle property. Additionally, the positive electrode active material 1 containing the amorphous component is used for preventing the dispersion of the lithium ions, increasing the output density, and maintaining good cycle property.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
H01M 10/40		H01M 10/40	Z 5H029
H01G 9/058		4/02	C 5H050
H01M 4/02		4/48	
4/48		H01G 9/00	301 A

審査請求 未請求 請求項の数 5 ○ L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2001-264279 (P 2001-264279)

(22) 出願日 平成13年8月31日 (2001.8.31)

(71) 出願人 000006208

三菱重工業株式会社
東京都千代田区丸の内二丁目5番1号

(71) 出願人 301021533

独立行政法人産業技術総合研究所
東京都千代田区霞が関1-3-1

(72) 発明者 小川 亮

兵庫県高砂市荒井町新浜2丁目1番1号
三菱重工業株式会社高砂研究所内

(74) 代理人 100089118

弁理士 酒井 宏明 (外1名)

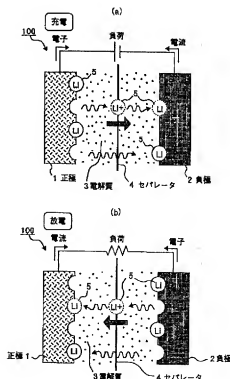
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 蓄電装置およびその電極

(57) 【要約】

【課題】 良好なサイクル特性を維持しつつ、内部抵抗を小さく且つ出力密度を高くすること。

【解決手段】 非晶質成分を含むマンガン酸化物を正極活物質1とし、炭素材料または金属酸化物を負極活物質2とし、正極活物質1と負極活物質2との間にリチウムイオン電解質3を介在させ、リチウムイオン5が正負電極活物質1、2の間で酸化・還元または吸蔵・脱離を繰り返すことで充放電を行う。これにより電解質濃度が略一定となり、内部抵抗を小さくする。これに加え、正極活物質1が非晶質であるため、リチウムイオンの拡散が阻害され、出力密度を高めることができると共に結晶構造のダメージを抑制して良好なサイクル特性を維持できる。これに加え、非晶質成分を含む正極活物質1を用いて、リチウムイオン拡散を阻害し、出力密度を高めると共に結晶構造のダメージを抑制して良好なサイクル特性を維持できる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 非晶質の金属酸化物を正極活性物質とし、炭素材料または金属酸化物を負極活性物質とし、正極活性物質と負極活性物質との間にリチウムイオン電解質を介在させ、リチウムイオンが正負極活性物質表面層の間で吸蔵・脱離を繰り返すことで充放電を行うことを特徴とする蓄電装置。

【請求項2】 更に、前記正極活性物質は、金属イオンと有機分子が共存するゾル溶液を前駆体としこれを焼成することにより合成したナノレベルの細孔を有する多孔性金属酸化物であることを特徴とする請求項1に記載の蓄電装置。

【請求項3】 更に、ゾル溶液中に有機金属錯体と水溶性高分子とを含み、これを前駆体とし焼成することにより形成される比表面積の大きいナノレベルの細孔を有する非晶質成分を含む多孔性金属酸化物であることを特徴とする請求項1に記載の蓄電装置。

【請求項4】 リチウムイオンが活性物質表面層で吸蔵・脱離を繰り返すことで充放電を行う電極であり、金属イオンと有機分子が共存するゾル溶液を前駆体としこれを焼成することにより合成したナノレベルの細孔を有する多孔性金属酸化物からなることを特徴とする蓄電装置の電極。

【請求項5】 リチウムイオンが活性物質表面層で吸蔵・脱離を繰り返すことで充放電を行う電極であり、ゾル溶液中に有機金属錯体と水溶性高分子とを含み、これを前駆体とし焼成することにより形成される、大比表面積およびナノレベルの細孔を有する多孔性金属酸化物からなることを特徴とする蓄電装置の電極。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 この発明は、電気自動車やハイブリットカー、パーソナルコンピュータ等の軽量高出力が要求される電源として有用な蓄電装置に関し、更に詳しくは、良好なサイクル特性を維持しつつ、電解液抵抗を小さく且つ出力密度を高くできる蓄電装置に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、高いエネルギー密度および出力密度を有する蓄電装置として電気化学キャパシタが知られている。このような電気化学キャパシタとして、特開2001-93512号公報に記載のものが知られている。この電気化学キャパシタは、電極を、活性炭の内部気孔及び表面にアモルファス・マンガノ酸化物をコーティングして形成する点に特徴があり、電解液には塩化カリウム（KCl）水溶液を用いる。この電気化学キャパシタは、電極表面での酸化還元反応を用いた反応であり、インターカレーション反応は行わないことで充放電反応抵抗を小さく抑えている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記従来の電気化学キャパシタでは、電極と電解液との界面に電気二重層が形成されるため、電解液中のイオンが減少し、内部抵抗が大きくなるという問題点があった。また、内部抵抗が大きくなるにつれて出力密度が低下するという問題点があった。

【0004】 また、現在広く普及しているリチウムイオン二次電池では、リチウム含有酸化物を正極に、炭素材料を負極に使用し、充電時には正極活性物質から脱ドープしたリチウムイオンが有機電解質を介して負極に移動し、負極炭素材料にドープされる。一方、放電時には負極炭素材料から脱ドープしたリチウムイオンが正極活性物質にドープされる。このため、出力密度が正極活性物質内のリチウムイオンの拡散速度により制限される上、リチウムイオンのドープにより正極活性物質の結晶構造が変化するため、繰り返し充放電によるサイクル寿命が短いという問題点がある。

【0005】 そこで、この発明は、上記に鑑みてなされたものであって、良好なサイクル特性を維持しつつ、内部抵抗を小さく且つ出力密度を高くできる蓄電装置を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】 上述の目的を達成するために、この発明では、非晶質成分を含む金属酸化物を正極活性物質とし、炭素材料または金属酸化物を負極活性物質とし、正極活性物質と負極活性物質との間にリチウムイオン電解質を介在させ、リチウムイオンが正負極活性物質の間で吸蔵・脱離を繰り返すことで充放電を行う。

【0007】 この発明は、いわゆるロッキングチェア型、シャトルコック型、シーソ型等と呼ばれる充放電機構であるため、充放電時の電解質濃度が略一定となり、内部抵抗（電解液抵抗）を小さくできる。また、非晶質成分を含む金属酸化物を電極活性物質として用い、リチウムイオンの金属酸化物内部への拡散を非常に速くすることが可能である。この結果、蓄電装置の出力密度を向上できると共に、リチウムイオンのドープ作用が殆ど起こらないために結晶構造変化が少なく、その分、サイクル劣化を防止できる。なお、前記負極活性物質の金属酸化物は非晶質成分を含む材料でもよい。

【0008】 前記正極活性物質としては、金属イオンと有機分子が共存するゾル溶液を前駆体としこれを焼成することにより合成したナノレベルの細孔を有する多孔性金属酸化物を用いるのが好ましく、更に好ましくは、ゾル溶液中に有機金属錯体と水溶性高分子とを含み、これを前駆体とし焼成することにより形成される比表面積の大きいナノレベルの細孔を有する非晶質成分を含む多孔性金属酸化物を用いるのが良い。このように、正極活性物質を大表面積化することでエネルギー密度を高くすることができる。

【0009】

【発明の実施の形態】以下、この発明につき図面を参照しつつ詳細に説明する。なお、この実施の形態によりこの発明が限定されるものではない。また、この実施の形態の構成要素には、置換可能かつ容易なものの或いは実質的に同一のものが含まれる。

【0010】図1は、この蓄電装置の原理を示す説明図である。この蓄電装置100は、高電位の正極活性物質1としてアモルファス・マンガンを酸化物を、負極活性物質2として低電位を有する金属酸化物或いは炭素材料を、電解質3には液体または固体の非水性リチウムイオン伝導性電解質、例えばリチウムイオン電解質 $LiClO_4/PVC$ 溶液(有機系溶媒)を用いる。なお、負極活性物質には、炭素材料と無機酸化物を用いることができ、炭素材料は黒鉛等の結晶性のよい炭素材料からコークスやカーボンブラック等の結晶のあまり発達していない炭素材料まで、適宜選択して用いることができる。

【0011】更に、負極活性物質2には、例えば TiS_2 、 MoO_3 等の遷移金属化合物や、酸化スズ、酸化珪素等のアモルファス酸化物、リチウム遷移金属窒素化合物などを用いることもできる。また、電解質3としては、有機溶媒に無機のリチウム塩を溶解させたものを用いるが、高電圧に耐え且つ初期充電時に負極上で効率よく充電できるようにするため、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等の高沸点溶媒に、炭酸ジエチル、炭酸ジメチル等のアルキルカーボネートを低沸点溶媒として混合したものを用いることもできる。具体的には、 $LiBF_4$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiAsF_6$ 等を用いることができる。

【0012】また、非水性リチウムイオン伝導性電解質の間にはセパレータ4を設ける。セパレータ4は、数十ミクロンの厚さで微細な穴を形成したシート材であり、正極と負極を隔離して接触による短絡を防止すると共にイオンを通過させる機能を有する。セパレータ材料としては、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのオレフィン系の樹脂を用いる。

【0013】正極活性物質1は、後述のように、ブロックコポリマー、DNA等の巨大高分子およびクエン酸を用いて合成する。正極活性物質1は、少なくとも $10\text{ m}^2/\text{g}$ の大表面積を有する非晶質を含む構造であり、その拡散係数は、通常のリチウムイオン二次電池に用いるマンガン酸リチウム、コバルト酸リチウム粒子内におけるリチウム拡散係数と比較して極めて小さいので、リチウムのインターカレーション反応が極めて遅くなる。このため、充放電反応において、リチウムイオン5が正極活性物質1の極表面層までしか入り込まず、内部に拡散しなくなる。なお、この正極活性物質1の金属酸化物としては、例えば安価で環境負荷の小さなマンガンの酸化物、鉄酸化物や銅酸化物等を用いることができる。またニッケル酸化物、コバルト酸化物、タンタム酸化物やモリブデン酸化物等を用いることができる。

【0014】この正極活性物質1の合成方法として、ゾル溶液中に有機金属錯体と水溶性高分子を含み、これを前駆体として焼成することにより比表面積の大きい金属酸化物活性物質を合成する手法を用いるのが好ましい。具体例としては、大表面積化の分子テンプレート法と、非晶質化のためのベッチーニ法とを組み合わせる合成法を挙げることができる。これらの手法によれば、細孔の構造となる分子テンプレートの回りにマンガンの酸化物の構造を形成し、焼成により焼型分子を蒸発させ、ナノサイズの細孔を形成する。焼型分子としては、ブロックコポリマーやDNA等の巨大高分子材料を挙げることができる。有機金属錯体と水溶性高分子が共存するゾル溶液を前駆体として用いれば、大表面積を持つ多孔質マンガンの酸化物を合成できる。次に、有機金属錯体として、クエン酸を介してマンガンの焼型分子を結合させ、これを低温焼成することでマンガンの酸化物を非晶質化する。

【0015】すなわち、クエン酸によりマンガンの焼型分子を結合させつつ、当該焼型分子の回りにマンガンの酸化物を形成し、これを低温焼成することで焼型分子を蒸発させると共にマンガンの酸化物の非晶質化を行う。このようにして合成した正極活性物質1は、その表面積が飛躍的に大きくなり且つ非晶質化成分を含む構造となる。

【0016】なお、電極の合成法としては、上記の他、例えば成形したカーボンナノチューブにマンガンの酸化物をコーティングして大表面積の正極活性物質を形成してもよい。また、マンガンの酸化物表面にエッチング等により微小凹凸を形成することで大表面積化するようにしてもよい。

【0017】この蓄電装置において充電時には、図1の(a)に示すように、正極活性物質1の表面で化学的に吸着していたリチウムが離脱し(酸化反応)、非水性リチウムイオン伝導性電解質3を介して負極活性物質2に移動し、負極活性物質にリチウムイオンがインターカレーションまたは物理的若しくは化学的に吸着した状態になる。放電時には、図1の(b)に示すように、負極活性物質2に存在しているリチウム5が非水性リチウムイオン伝導性電解質3を介して正極活性物質1に移動し、当該正極活性物質表面で化学的に吸着する(還元反応)。作動電池電圧は、約4V~1Vである。

【0018】【サイクル特性】この蓄電装置100は、いわゆるロッキングゲル型であり、その充放電反応は電極活性物質表面のみで進行する。また、正極活性物質1は非晶質成分を含むマンガンの酸化物であるため、その内部にリチウムイオン5が極めて入り込みにくい。このため、正極活性物質1の結晶構造の変化を最小限に抑えることが可能であり、リチウムイオン二次電池と比較してサイクル寿命を相当延ばすことができる。また、正極活性物質1が非晶質構造であるため、約4V~1Vの広い電池電圧において、結晶構造変化を起こさなく安定かつ

良好なサイクル特性を得ることができる。

【0019】【内部抵抗】電気二重層は、電解液と電極との界面に正負の電極が極めて短い距離を隔てて相対的に分布する現象であり、電気二重層キャパシタは、この電気二重層の原理を利用して電解液中で電極材料である活性炭の表面近傍に電気二重層を形成し蓄電を可能としたものである。これに対し、この蓄電装置100は、充電時には正極活性物質1からリチウムイオンが脱離し、放電時には正極活性物質1にリチウムイオンが吸蔵される、いわゆるロッキングチェア型であるため、充放電過程においてリチウムイオン5が正負電極活性物質1、2の間で吸蔵・脱離を繰り返すだけである。このため、電気二重層キャパシタのように電解液中に含有される電解質を充放電に用いるのではなく、対極に吸蔵される電解質により充放電をおこなうため、充放電時に電解質濃度を略一定に保つことができる。この結果、電解液抵抗を極めて小さくできる。

【0020】【出力密度】上記したようにこの蓄電装置100はロッキングチェア型であり、リチウム電解質中のリチウムイオン濃度が変化しないので電解液抵抗を極めて小さくできる。これに対して電気二重層キャパシタは、電解液中のリチウムイオン濃度が電気二重層を形成したときに極めて少なくなり、電解液抵抗が高くなる。また、正極活性物質1の放電反応において、リチウムイオン5が正極活性物質1の内部に拡散しにくく、充放電反応抵抗が小さくなって電極反応が早くなる。すなわち、この蓄電装置の作用が、正極活性物質1の表面におけるリチウムイオンの化学的吸着（正極活性物質表面での酸化還元反応）であるから、電極活性物質粒子内部のリチウムイオン5の拡散過程を含まない。これらの点から、本発明の蓄電装置100は、電気二重層キャパシタ、リチウムイオン二次電池に比べて、極めて高い出力密度を得ることができる。

【0021】また、電気二重層キャパシタにおいて、電解液抵抗を下げて出力密度を高めようとすると、電解液中のリチウムイオンを増やすため電解液量を増やす必要があり、キャパシタの重量が増加する問題が生じるが、本発明の蓄電装置100は、ロッキングチェア型であり電解質中のリチウムイオン濃度が変わらないので、リチウムイオン伝導性電解質3を薄く又は少量にできる。この結果、電気二重層キャパシタに比べて、軽量化を図ることができる。特に、高い出力密度を有し且つ軽量である点で、自動車や携帯電子機器等の移動体への用途に好適である。

【0022】【エネルギー密度】リチウムイオン二次電池は、エネルギー密度の高いリチウムを電解質に用いることで高エネルギー密度（150 Wh/kg）を達成している。また、電気二重層キャパシタでは、電気二重層

を形成する物理的吸着イオン電荷量が蓄電可能な容量となるため、電極活性物質を大表面化することで比較的高いエネルギー密度（5 Wh/kg）を達成している。この蓄電装置100では、リチウムイオン二次電池と同様に高電位を有する正極材料と、低電位を有する負極材料を用いることで高電池電圧を有するため、エネルギー密度を高くできる。

【0023】また、蓄電容量は、電気二重層キャパシタが物理的吸着イオンの電荷量であるのに対し、本発明の蓄電装置100は、化学的吸着イオンの電荷量（酸化還元容量）であるから、電極活性物質の単位面積当たりの蓄電容量は電気二重層キャパシタより大きい。さらに、エネルギー密度は、電極活性物質の大表面積化により向上する。電極活性物質の大表面積化に有効な方法としては、上記の分子テンプレート法を挙げることができる。当該方法により大表面積化することで更にエネルギー密度を高めることができる。

【0024】以上からこの蓄電装置100は、良好なサイクル特性を維持しつつ、内部抵抗を小さくして出力密度を高めることができ、好ましくは電極活性物質の大表面積化によりエネルギー密度を飛躍的に高めることができる。

【0025】

【発明の効果】以上説明したように、この発明では、非晶質の金属酸化物を正極活性物質とし、炭素材料または金属酸化物を負極活性物質とし、正極活性物質と負極活性物質との間にリチウムイオン電解質を介在させ、リチウムイオンが正負電極活性物質の間で吸蔵・脱離を繰り返すことで充放電を行うので、良好なサイクル特性を維持しつつ出力密度を向上できる。

【0026】また、この発明では、正極活性物質として、ゾル溶液を前駆体としてこれを焼成することにより合成されるナノレベルの細孔を有する多孔性金属酸化物を用いることで、エネルギー密度を向上でき、また、活性物質表面が対比表面積でナノレベルの細孔を有する非晶質成分を含むの多孔性金属酸化物を用いることで、更にサイクル特性、出力密度、エネルギー密度の向上を図ることができる。

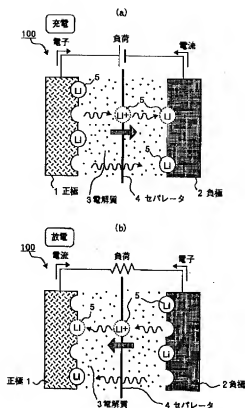
【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の蓄電装置の原理を示す説明図である。

【符号の説明】

- 100 蓄電装置
- 1 正極活性物質
- 2 負極活性物質
- 3 電解質
- 4 セパレータ

【図 1】



フロントページの続き

(72)発明者 小城 育昌

兵庫県高砂市荒井町新浜 2 丁目 1 番 1 号
三菱重工業株式会社高砂研究所内

(72)発明者 山内 崇賢

神戸市兵庫区和田崎町一丁目 1 番 1 号 三
菱重工業株式会社神戸造船所内

(72)発明者 武石 雅之

神戸市兵庫区和田崎町一丁目 1 番 1 号 三
菱重工業株式会社神戸造船所内

(72)発明者 小野寺 毅

神戸市兵庫区和田崎町一丁目 1 番 1 号 三
菱重工業株式会社神戸造船所内

(72)発明者 本間 格

茨城県つくば市東 1-1-1 独立行政法
人産業技術総合研究所つくばセンター内

F ターム(参考) SH029 AJ02 AJ03 AJ05 AK02 AL02

AL04 AL06 AM03 AM04 AM05

AM07 CJ02 DJ13 DJ18 HJ06

HJ07

SH050 AA02 AA07 AA08 BA17 CA02

CA03 CA04 CA05 CB02 CB05

CB07 CB08 CB09 CB12 FA13

FA20 GA02 HA06 HA07